

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
29. April 2004 (29.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/035857 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C23C 16/00

(74) Anwalt: STILKENBÖHMER, Uwe; Eisenführ, Speiser
& Partner, Postfach 10 60 78, 28060 Bremen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/011438

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. Oktober 2003 (15.10.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 48 085.0 15. Oktober 2002 (15.10.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Aus-
nahme von US): FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT
ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN
FORSCHUNG E.V. [DE/DE]; Hansastr. 27 c, 80686
München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD,
GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,
MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MÜLLER-REICH,
Claus [DE/DE]; Lärchenhain 1, 27711 Osterholz-Scharm-
beck (DE). HÖPER, Lars [DE/DE]; Hinterm Halm 15,
28717 Bremen (DE). DEGENHARDT, Jost [DE/DE];
Nordseeweg 6, 28759 Bremen (DE). MEYER, Rainer
[DE/DE]; Elisabeth-Selbert-Strasse 7, 28037 Bremen
(DE). WÜBBEN, Thomas [DE/DE]; Twistringer Strasse
13, 28217 Bremen (DE).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-
öffentlichen nach Erhalt des Berichts.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: PLASMA POLYMER ADHESIVE LAYERS

(54) Bezeichnung: PLASMAPOLYMERE HAFTSCHICHTEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for applying a plasma polymer coating which can be used as an adhesive layer to a substrate, said method comprising the following steps: a substrate is provided; a precursor material containing double and/or triple bonds is provided; in a pressure range between 0.2 and 2 bar (a) a plasma jet of a working gas is produced, (b) a precursor material is fed into the plasma jet of the working gas, such that the working gas plasma converts the precursor material into the plasma state, (c) the precursor material in the plasma state is deposited on the substrate, such that at least part of the double and/or triple bonds of the precursor material is maintained.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein Verfahren zur Applikation einer als Haftschrift einsetzbaren plasmapolymeren Beschichtung auf ein Substrat, mit folgenden Schritten: - Bereitstellen eines Substrats, - Bereitstellen eines Precursormaterials, das Doppel- und/oder Dreifachbindungen umfasst, - in einem Druckbereich zwischen 0,2 und 2 bar (a) Erzeugen eines Plasmastrahls eines Arbeitsgases, (b) Einspeisen eines Precursormaterials in den Plasmastrahl des Arbeitsgases, so dass das Arbeitsgasplasma das Precursormaterial in den Plasmazustand überführt, (c) Abscheiden des im Plasmazustand befindlichen Precursormaterials auf dem Substrat, so dass zumindest ein Teil der Doppel- und/oder Dreifachbindungen des Precursormaterials erhalten bleibt.

WO 2004/035857 A2

Plasmapolymere Haftschichten

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Applikation einer als Haftschicht einsetzbaren Beschichtung auf ein Substrat.

Der Begriff Haftschicht umfasst dabei insbesondere Haftvermittler und Adhäsive.

- 5 Der Begriff Haftvermittler bezeichnet im Rahmen des vorliegenden Textes Stoffe, die der Verbesserung der Haftfestigkeit miteinander zu kombinierender Werkstoffe (z. B. Kunststoffe, Gummi, Metall, Leder, Glas, Silikone, Lacke) dienen. Der Begriff Haftvermittler umfasst dabei auch die sogenannten „Haftmittel“.
- 10 Konventionelle Haftvermittler, und insbesondere Haftvermittler für Kunst- und Klebstoffe, umfassen häufig einen großen Anteil an organischen

Lösungsmitteln, der nach Applikation des Haftvermittlers auf ein Substrat (Fügeteil) in die Atmosphäre abgegeben wird.

Adhäsive sind Klebstoffe, die Werkstücke über Adhäsionskräfte (Anziehungskräfte zwischen Adhäsiv und Werkstück) und Kohäsionskräfte (innerer Zusammenhalt des Adhäsiv) verbinden. Konventionelle Adhäsive enthalten ebenfalls häufig organische Lösungsmittel.

Der Einsatz von organischen Lösungsmitteln in Haftvermittlern und Adhäsiven wird jedoch zunehmend unter ökologischen Gesichtspunkten kritisiert.

Es wurde bereits mehrfach der Einsatz plasmapolymerer Haftsichten vorgeschlagen, doch bestand hierbei in der Praxis eine nachteilige Beschränkung auf im wesentlichen flache Substrate, und die apparativen Anforderungen erschienen häufig inakzeptabel.

In der WO 01/61069 A2 ist die plasmapolymerische Abscheidung von Acetylen auf einem Metall-Substrat im Niederdruckverfahren beschrieben. Es wird berichtet, dass die entsprechende Beschichtung auf Basis von Acetylen die Eigenschaften einer Haftsicht besitzt und der acetylenische Charakter des Precursors in der Beschichtung aufgrund der gewählten Verfahrensbedingungen erhalten bleibt. Die in der WO 01/61069 beschriebenen Verfahrensbedingungen sind jedoch nur relativ aufwendig einstellbar.

In der US 4,374,694 und der US 4,396,450 wird beschrieben, dass bestimmte Oxirane bzw. zyklische Thioether mittels eines Plasmas auf Metallsubstraten abgeschieden werden kann. Die plasmapolymeren Beschichtungen dienen dann als Haftsicht gegenüber vulkanisierbaren Kunststoffen. Gearbeitet wird allerdings jeweils wiederum unter Niederdruckbedingungen, so dass die oben erwähnten Nachteile auch hier zutreffen.

In der DE 100 17 846 C2 ist beschrieben, dass polymerisierbare organische Verbindungen, die eine Kohlenstoff-Doppelbindung und zusätzlich eine bestimmte funktionelle Gruppe besitzen, bei Atmosphärendruck mittels einer filamentierten Barriereentladung oder einer elektrisch gesteuerten Bogenentladung in ein Plasma überführt und anschließend auf ein Substrat appliziert werden können. Die applizierten plasmapolymeren Beschichtungen dienen dabei als Haftsichten. Anders als die zuvor diskutierten Veröffentlichungen wird somit der Einsatz von Atmosphärendruckbedingungen offenbart, jedoch sind die vorgeschlagenen Apparaturen zur Erzeugung und Applikation des Plasmas in ihrer Anwendbarkeit beschränkt, und zwar insbesondere, weil (a) das Substrat in einem sehr geringen Abstand von den für die Plasmaerzeugung notwendigen Elektroden angeordnet werden muss, so dass nur flache Substrate und (b) nur elektrisch nichtleitende Substrate unproblematisch beschichtet werden können.

Weitere Veröffentlichungen, die bereits den Einsatz plasmapolymerer Beschichtungen als Haftsichten und Verfahren zur Herstellung entsprechender plasmapolymerer Beschichtungen beschreiben sind: DE 42 32 390 A1, DE 198 07 086 A1, DE 195 05 449 C2, DE 697 05 556 T2.

Aus dem Stand der Technik ist jedoch kein Verfahren bekannt, das beispielsweise die Abscheidung von Acetylen (oder aber die Abscheidung eines anderen Precursors mit Doppel- oder Dreifachbindungen) zur Bildung einer Haftsicht unter Bedingungen erlaubt, die (a) Substrate mit stark profilierter Oberfläche ermöglicht und dabei (b) verfahrenstechnisch einfach sind.

Es war deshalb die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Haftsicht und ein Verfahren zu deren Applikation anzugeben, wobei Haftsicht und Verfahren vielseitig einsetzbar sind, d. h. insbesondere die Haftfestigkeit einer Vielzahl miteinander zu kombinierender Werkstoffe verbessern.

Vorzugsweise sollte die anzugebende Haftschrift mittels eines robotertauglichen Verfahrens auf ein entsprechendes Substrat (Fügeteil) appliziert werden können, das den Einbau in eine (gegebenenfalls bereits bestehende) Produktlinie ermöglicht („In-Line-Tauglichkeit“).

5 Dabei sollte vorzugsweise eine hohe Prozessgeschwindigkeit erreichbar sein.

Gemäß einer speziellen Teilaufgabe sollte es vorzugsweise möglich sein, ein vulkanisierbares Polymer direkt auf die applizierte (im Rahmen der Erfindung anzugebende) plamapolymere Haftschrift aufzuvulkanisieren.

Des weiteren sollte es möglich sein, die Haftschrift auf beliebig geformte Substrate zu applizieren.

Die Erfindung beruht nun auf der Erkenntnis, dass plamapolymere Beschichtungen, die reaktive Doppel- und/oder Dreifachbindungen enthalten, insbesondere dann als Haftschriften im Sinne der obigen Ausführungen und Aufgabenstellungen eingesetzt werden können, wenn sie mittels eines thermischen Nicht-Gleichgewichtsplasmas auf einem Substrat (Fügeteil) abgeschieden wurden. Ein erfindungsgemäßes Verfahren zur Applikation einer als Haftschrift einsetzbaren plamapolymere Beschichtung auf ein Substrat umfasst dementsprechend folgende Schritte:

- Bereitstellen eines Substrats,
- Bereitstellen eines Precursormaterials, das Doppel- und/oder Dreifachbindungen umfasst,
- 25 - In einem Druckbereich zwischen 0,2 und 2 bar (d.h. bei oder nahe Atmosphärendruck)
 - (a) Erzeugen eines Plasmastrahls eines Arbeitsgases,

- (b) (räumlich getrenntes) Einspeisen eines Precursormaterials in den Plasmastrahl des Arbeitsgases, so dass das Arbeitsgasplasma das Precursormaterial in den Plasmazustand überführt,
- 5 (c) Abscheiden des im Plasmazustand befindlichen Precursormaterials auf dem Substrat, so dass zumindest ein Teil der Doppel- und/oder Dreifachbindungen des Precursormaterials erhalten bleibt.

Das Plasma wird vorzugsweise mit Hilfe eines nicht oxidierenden Arbeitsgases (Ionisationsgases) erzeugt und dann auf das (beliebig geformte) Substrat gelenkt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist Stickstoff als Arbeitsgas bevorzugt, aber auch Edelgase können als Arbeitsgas Verwendung finden.

In der WO 01/32949 A1 sind Vorrichtungen zur Plasmabeschichtung von Oberflächen beschrieben, die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können.

Vorteilhafterweise umfasst das Precursormaterial zumindest einen Precursor, der ausgewählt ist aus der Gruppe, die besteht aus: Verbindungen mit einer oder mehreren Doppel- oder, soweit chemisch möglich, Dreifachbindungen zwischen (a) C und C, (b) C und O, (c) C und S sowie (d) C und N. Bei geeigneter Wahl der Parameter des plasmapolymerten Abscheidungsverfahrens bleiben die im Precursor enthaltenen Doppel- und/oder Dreifachbindungen bei Einbau in die entstehende plasmapolymere Beschichtung zumindest teilweise erhalten und stehen dann als reaktive Doppel- oder Dreifachbindung zur Verfügung.

Abhängig von der Wahl des Werkstoffes, dessen Haftung auf dem Substrat verbessert werden soll, können unterschiedliche Doppel- oder Dreifachbindungstypen bevorzugt sein. Der Fachmann wird zur Lösung eines gegebenen Haftvermittlungsproblems Precursoren in Betracht

ziehen, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die besteht aus:
Verbindungen mit einer oder mehreren Doppel- und/oder, soweit
chemisch möglich, Dreifachbindungen zwischen (a) C und C, (b) C und
O, (c) C und S sowie (d) C und N, insbesondere also organische
5 Verbindungen mit einer Funktionalität des Typs C=S, C=O, C=N, C≡N,
C=C oder C≡C.

Beispiele von Precursoren, die sich im erfindungsgemäßen Verfahren
bevorzugt einsetzen lassen, sind Acetylen (besonders bevorzugt),
Derivate des Acetylen (Alkine), Ethylen, Derivate des Ethylen,
10 Cyclopentadien, Cyclooctadien, Derivate der vorgenannten cyclischen
Verbindungen, Carbonyle, Carboxyle, Lactone, Anhydride und andere
Verbindungen mit einer C=O-Bindung, Thione und andere Verbindungen
mit einer C=S-Bindung, Nitrile, aromatische Verbindungen (das
delokalisierte Elektronensystem aromatischer Verbindungen wird für die
15 Zwecke des vorliegenden Textes als System von Doppelbindungen
aufgefasst), heteroaromatische Verbindungen etc.

Aus verfahrenstechnischen Gründen ist dabei der Einsatz von
Precursoren bevorzugt, die bei einer Temperatur von 298 K und einem
Druck von 1 bar im flüssigen oder – noch besser – gasförmigen
20 Aggregatzustand vorliegen. Ein unter den genannten Bedingungen im
flüssigen Aggregatzustand vorliegender Precursor sollte dabei einen
hohen Dampfdruck besitzen und leicht in den Gaszustand überführbar
sein.

Überraschend ist, dass die z.B. aus der WO 01/32949 A1 bekannten
25 Vorrichtungen zur Plasmabeschichtung von Oberflächen auch zur
Abscheidung von Acetylen und ähnlich reaktiven Precursoren eingesetzt
werden können. Denn die Austrittstemperatur aus der Plasmadüse einer
derartigen Vorrichtung beträgt in der Regel über 1000K; und Acetylen
wird normalerweise bei Atmosphärendruck zum Schweißen verwendet,
30 d.h. verbrannt.

Als Substrat, das mit der erfindungsgemäßen plasmapolymeren Beschichtung versehen ist, kommen grundsätzlich alle Werkstoffe in Frage, die sich plasmapolymer beschichten lassen. Problematisch sind insoweit nur einzelne Werkstoffe, die dem Fachmann bekannt sind, beispielsweise mit einer Antihafbeschichtung versehene Werkstoffe (z. B. Werkstoffe mit einer teflonartigen oder einen Lotuseffekt zeigenden Beschichtung) oder aus sich heraus plasmachemisch besonders problematische Kunststoffe. Die Geometrie des Substrats ist – wie erwähnt - beliebig.

- 10 Besonders gut geeignet als Substrat sind Metalle, insbesondere Fe-Legierungen (Stähle, insbesondere V4A), Eisen, Nicht-Fe-Metalle (z. B. Aluminium, Nickel) und entsprechende Legierungen. Ferner eignen sich als Substrat viele Kunststoffe und hierbei insbesondere polare Typen. Die Kunststoffe können z. B. Thermoplaste (z.B. PVC, PMMA),
15 Duromere (z.B. Epoxidharze, Polyurethane) oder Elastomere (z.B. NBR, CR, AU, ECO) sein. Neben den genannten Materialien können aber auch beliebige andere künstliche oder natürliche Materialien wie z. B. Gläser und Keramiken, organische Fasern und Gewebe, Leder, Holz, Lacke, Silikonmaterialien und dergleichen als Substrat eingesetzt
20 werden.

Die plasmapolymer Beschichtung auf dem Substrat, welche Doppel- und/oder Dreifachbindungen umfasst, wird vorzugsweise durch geeignete Wahl der Verfahrensparameter (Precursoren; Abscheidungsbedingungen) so zusammengesetzt, dass die direkte
25 Aufvulkanisierung eines vulkanisierbaren Polymers auf die plasmapolymer Beschichtung möglich ist. „Vulkanisierbare Polymere“ sind dabei plastische, kautschukartige, ungesättigte oder gesättigte Polymere, die sich durch Vernetzung mit energiereicher Strahlung, Peroxiden, Schwefel(-Verbindungen) oder Wärme in den
30 gummielastischen Zustand überführen lassen.

Es versteht sich, dass die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zur Herstellung eines Artikels betrifft, der ein Substrat und damit verbunden

ein Kunststoffmaterial, einen organischen Klebstoff, einen Lack, ein Silikonmaterial oder dergleichen umfasst. Das Verfahren umfasst dabei folgende Schritte:

- 5 - Applikation einer als Haftschrift einsetzbaren plasmapolymeren Beschichtung auf ein Substrat gemäß einem der hierin beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren,
- 10 - Aufbringen eines Kunststoffmaterials oder eines organischen Klebstoffs, eines Lackes oder eines Silikonmaterials auf der vom Substrat abgewandten Seite der plasmapolymeren Beschichtung, so dass die plasmapolymere Beschichtung die Haftung zwischen Substrat und Kunststoffmaterial, organischem Klebstoff, Lack bzw. Silikonmaterial erzeugt oder verbessert.

Vorzugsweise ist das Kunststoffmaterial ein vulkanisierbares Polymer, das direkt auf die plasmapolymere Beschichtung aufvulkanisiert wird.

- 15 Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung handelt es sich bei dem organischen Klebstoff um ein physikalisch abbindendes oder (bevorzugt) chemisch härtendes Klebstoffsystem wie ein Epoxidharz oder ein Polyurethan.

20 Vorzugsweise schließt sich an das Aufbringen eines organischen Klebstoffs das Verbinden des Substrat/Klebstoff-Verbunds mit einem Werkstück (einem zweiten Substrat) an.

Einige grundlegende Untersuchungen zur vorliegenden Erfindung wurden am System Noryl/EPDM durchgeführt. Noryl war dabei das Substrat und EPDM diente als Beispiel für ein Polymer, das um ein Substrat aus Noryl umspritzt werden soll. Die Untersuchungen zeigten insoweit, dass auf erfindungsgemäße Weise ausgehend von dem Precursoren 2-Methyl-1,3-Butadien (Isopren), Cyclooctadien und Acetylen plasmapolymere Beschichtungen hergestellt werden können, die jeweils Doppelbindungen umfassen. Dies konnte mittels IR-

Spektroskopie nachgewiesen werden. Anschließende Versuche zur Aufvulkanisierung des EPDM auf dem beschichteten Noryl führten zu Produkten mit einer erheblich höheren Haftung des EPDM am Noryl als Vergleichsversuche auf Basis unbeschichteten Noryls.

- 5 In Rollen-Schäl-Versuchen (in Anlehnung an DIN EN 1464) konnte gezeigt werden, dass die Haftung von Noryl am EPDM bei Verwendung einer plasmapolymeren Beschichtung auf Basis von Acetylen so gut ist, dass es zum Teil zum Materialriss im EPDM kam, ohne dass der Noryl-Haftvermittler-EPDM-Verbund riss. Das erfindungsgemäße Verfahren
10 führt also zu Produkten mit hervorragenden Eigenschaften.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand bevorzugter Ausführungsbeispiele näher erläutert:

Beispiel 1

- Herstellung einer plasmapolymeren Beschichtung mit reaktiven Doppel -
15 und Dreifachbindungen:

Auf einem Substrat aus Noryl (Typ EN130) wurde eine plasmapolymer Beschichtung auf Basis des Precursors Acetylen aufgebracht. Die experimentellen Parameter waren dabei wie folgt:

Werkzeug: Plasmadüse gemäß DE 195 32 412 C2

- 20 Einspeisung des Precursors in den Düsenkopf: wie beschrieben z. B. in WO 01/32949

Druck: 1013 hPa

Ionisationsgas: Stickstoff, 13l/min

Precursor: Acetylen (C_2H_2), 8 l/min

Mittlere Zwischenkreisspannung (bei Anordnung von 7 Düsen): 500 V
(max. Leistung)

Abstand zwischen Substrat und Düse: 4 mm

Verfahrgeschwindigkeit: 15 m/min.

- 5 Die abgeschiedene Schicht wurde IR-spektroskopisch untersucht; das erhaltene IR-Spektrum ist als Fig. 1 beigefügt.

Es ist zu erkennen, dass die plasmapolymere Beschichtung CC- und CO-Doppelbindungen umfasst. Ferner ist ersichtlich, dass auch Stickstoff in die plasmapolymere Beschichtung eingebaut wurde, der als Ionisationsgas eingesetzt war. Stickstoff ist als Ionisationsgas besonders bevorzugt. Die mit den oben angegebenen Verfahrensparametern hergestellte plasmapolymere Beschichtung erlaubt die direkte Aufvulkanisation von EPDM, wobei eine erheblich höhere Haftung des EPDM erzielt wurde als in einem Vergleichsexperiment ohne plasmapolymere Beschichtung (Versuch der direkten Aufvulkanisierung von EPDM auf Noryl). In einem Rollen-Schälversuch konnte gezeigt werden, dass die durch den plasmapolymeren Haftvermittler unterstützte Anhaftung des EPDM am Noryl so fest war, dass es zum Teil zum Materialriss im EPDM kam, ohne dass der Fügekontakt beeinflusst wurde.

10

15

20

Ansprüche

1. Verfahren zur Applikation einer als Haftschrift einsetzbaren plasmapolymerten Beschichtung auf ein Substrat, mit folgenden Schritten:

- 5 - Bereitstellen eines Substrats,
- Bereitstellen eines Precursormaterials, das Doppel- und/oder Dreifachbindungen umfasst,
- in einem Druckbereich zwischen 0,2 und 2 bar (a) Erzeugen eines Plasmastrahls eines Arbeitsgases, (b) Einspeisen eines
- 10 Precursormaterials in den Plasmastrahl des Arbeitsgases, so dass das Arbeitsgasplasma das Precursormaterial in den Plasmazustand überführt, (c) Abscheiden des im Plasmazustand befindlichen Precursormaterials auf dem Substrat, so dass
- 15 zumindest ein Teil der Doppel- und/oder Dreifachbindungen des Precursormaterials erhalten bleibt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Precursormaterial zumindest einen Precursor umfasst, der ausgewählt ist aus der Gruppe, die besteht aus: Verbindungen mit einer oder mehreren Doppel- oder, soweit chemisch möglich, Dreifachbindungen zwischen (a) C und C, (b) C und

20 O, (c) C und S sowie (d) C und N.

3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei der zumindest eine Precursor bei einer Temperatur von 298K und einem Druck von 1bar im flüssigen oder gasförmigen Aggregatzustand vorliegt.

4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Precursormaterial im wesentlichen aus

25 Acetylen oder einem Acetylen-Derivat besteht.

5. Verfahren zur Herstellung eines Artikels, der ein Substrat und damit verbunden ein Kunststoffmaterial oder einen organischen Klebstoff umfasst, mit folgenden Schritten:

- 5 - Applikation einer als Haftschrift einsetzbaren plasmapolymeren Beschichtung auf ein Substrat gemäß einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1-4,
- 10 - Aufbringen eines Kunststoffmaterials eines organischen Klebstoffs, eines Lackes oder eines Silikonmaterials, auf der vom Substrat abgewandten Seite der plasmapolymeren Beschichtung, so dass die plasmapolymeren Beschichtung die Haftung zwischen Substrat und Kunststoffmaterial, organischem Klebstoff, Lack bzw. Silikonmaterial erzeugt oder verbessert.

6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei das Kunststoffmaterial ein vulkanisierbares Polymer ist und dieses direkt auf die plasmapolymeren Beschichtung aufvulkanisiert wird.
- 15

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
29. April 2004 (29.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/035857 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B29C 59/12**,
B05D 7/24, C23C 16/56, 16/26

(74) Anwalt: **STILKENBÖHMER, Uwe**; Eisenführ, Speiser
& Partner, Postfach 10 60 78, 28060 Bremen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/011438

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. Oktober 2003 (15.10.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 48 085.0 15. Oktober 2002 (15.10.2002) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.** [DE/DE]; Hansastr. 27 c, 80686 München (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MÜLLER-REICH, Claus** [DE/DE]; Lärchenhain 1, 27711 Osterholz-Scharmbeck (DE). **HÖPER, Lars** [DE/DE]; Hinterm Halm 15, 28717 Bremen (DE). **DEGENHARDT, Jost** [DE/DE]; Nordseeweg 6, 28759 Bremen (DE). **MEYER, Rainer** [DE/DE]; Elisabeth-Selbert-Strasse 7, 28037 Bremen (DE). **WÜBBEN, Thomas** [DE/DE]; Twistringer Strasse 13, 28217 Bremen (DE).

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen

Recherchenberichts: 23. Dezember 2004

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: **PLASMA POLYMER ADHESIVE LAYERS**

(54) Bezeichnung: **PLASMAPOLYMERE HAFTSCHICHTEN**

(57) Abstract: The invention relates to a method for applying a plasma polymer coating which can be used as an adhesive layer to a substrate, said method comprising the following steps: a substrate is provided; a precursor material containing double and/or triple bonds is provided; in a pressure range between 0.2 and 2 bar (a) a plasma jet of a working gas is produced, (b) a precursor material is fed into the plasma jet of the working gas, such that the working gas plasma converts the precursor material into the plasma state, (c) the precursor material in the plasma state is deposited on the substrate, such that at least part of the double and/or triple bonds of the precursor material is maintained.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein Verfahren zur Applikation einer als Haftschrift einsetzbaren plasmapolymeren Beschichtung auf ein Substrat, mit folgenden Schritten: - Bereitstellen eines Substrats, - Bereitstellen eines Precursormaterials, das Doppel- und/oder Dreifachbindungen umfasst, - in einem Druckbereich zwischen 0,2 und 2 bar (a) Erzeugen eines Plasmastrahls eines Arbeitsgases, (b) Einspeisen eines Precursormaterials in den Plasmastrahl des Arbeitsgases, so dass das Arbeitsgasplasma das Precursormaterial in den Plasmazustand überführt, (c) Abscheiden des im Plasmazustand befindlichen Precursormaterials auf dem Substrat, so dass zumindest ein Teil der Doppel- und/oder Dreifachbindungen des Precursormaterials erhalten bleibt.

WO 2004/035857 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/11438

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B29C59/12 B05D7/24 C23C16/56 C23C16/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B29C B05D C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 290 378 A (KUSANO YUKIHIRO ET AL) 1 March 1994 (1994-03-01) claims 1-20	1-3,5
A	US 4 598 022 A (KADIJA IGOR V ET AL) 1 July 1986 (1986-07-01) column 3, line 16 - line 27; claims 1-18	1-6
A	DE 100 17 846 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 25 October 2001 (2001-10-25) cited in the application the whole document	1-6
	----- -/-- -----	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 October 2004

Date of mailing of the international search report

11/11/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ramos Flores, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/11438

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>SALGE JUERGEN: "Plasma-assisted deposition at atmospheric pressure" SURF COAT TECHNOL; SURFACE & COATINGS TECHNOLOGY; SYMPOSIUM H ON ADVANCED DEPOSITION PROCESSES AND CHARACTERIZATION OF PROTECTIVE COATINGS MAR 1996 ELSEVIER SCIENCE S.A., LAUSANNE, SWITZERLAND, vol. 80, no. 1-2, 22 May 1995 (1995-05-22), pages 1-7, XP002301240 the whole document</p> <p>-----</p>	1-4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/11438

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 5290378	A	01-03-1994	JP	2897055 B2	31-05-1999
			JP	3263444 A	22-11-1991
US 4598022	A	01-07-1986	US	4526806 A	02-07-1985
DE 10017846	A	25-10-2001	DE	10017846 A1	25-10-2001
			AT	261781 T	15-04-2004
			DE	50101710 D1	22-04-2004
			WO	0176773 A2	18-10-2001
			EP	1272286 A2	08-01-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/11438

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B29C59/12 B05D7/24 C23C16/56 C23C16/26

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B29C B05D C23C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Bez. Anspruch Nr.
X	US 5 290 378 A (KUSANO YUKIHIRO ET AL) 1. März 1994 (1994-03-01) Ansprüche 1-20 -----	1-3,5
A	US 4 598 022 A (KADIJA IGOR V ET AL) 1. Juli 1986 (1986-07-01) Spalte 3, Zeile 16 - Zeile 27; Ansprüche 1-18 -----	1-6
A	DE 100 17 846 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 25. Oktober 2001 (2001-10-25) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-6
-/-		

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *G* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. Oktober 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

11/11/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Ramos Flores, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/11438

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>SALGE JUERGEN: "Plasma-assisted deposition at atmospheric pressure" SURF COAT TECHNOL; SURFACE & COATINGS TECHNOLOGY; SYMPOSIUM H ON ADVANCED DEPOSITION PROCESSES AND CHARACTERIZATION OF PROTECTIVE COATINGS MAR 1996 ELSEVIER SCIENCE S.A., LAUSANNE, SWITZERLAND, Bd. 80, Nr. 1-2, 22. Mai 1995 (1995-05-22), Seiten 1-7, XP002301240 das ganze Dokument</p> <p>-----</p>	1-4

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/11438

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5290378	A	01-03-1994	JP	2897055 B2	31-05-1999
			JP	3263444 A	22-11-1991
US 4598022	A	01-07-1986	US	4526806 A	02-07-1985
DE 10017846	A	25-10-2001	DE	10017846 A1	25-10-2001
			AT	261781 T	15-04-2004
			DE	50101710 D1	22-04-2004
			WO	0176773 A2	18-10-2001
			EP	1272286 A2	08-01-2003